

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許出願公告番号

特公平7-99435

(24) (44)公告日 平成7年(1995)10月25日

| | | | | |
|--------------------------|-------|--------|-----|--------|
| (51)Int.Cl. ⁶ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
| G 0 3 F 7/075 | 5 1 1 | | | |

発明の数 3 (全 12 頁)

| | | | |
|-------------|-------------------|---------|--|
| (21)出願番号 | 特願昭60-40345 | (71)出願人 | 999999999 エイ・ティ・アンド・ティ・コーポレーション アメリカ合衆国 10013-2412 ニューヨーク、ニューヨーク、アヴェニュー オブ ジ アメリカズ 32 |
| (22)出願日 | 昭和60年(1985)3月2日 | (72)発明者 | エルサ レイチマンス アメリカ合衆国 07090 ニュージャージー、ウエストフィールド、マークス アヴェニュー550 ストリート |
| (65)公開番号 | 特開昭60-229026 | (74)代理人 | 弁理士 岡部 正夫 (外2名) |
| (43)公開日 | 昭和60年(1985)11月14日 | | |
| (31)優先権主張番号 | 5 8 5 8 5 0 | 審判の合議体 | |
| (32)優先日 | 1984年3月2日 | 審判長 | 松本 悟 |
| (33)優先権主張国 | 米国 (U S) | 審判官 | 高橋 武彦 |
| | | 審判官 | 池田 裕一 |
| 審判番号 | 平6-8768 | | |

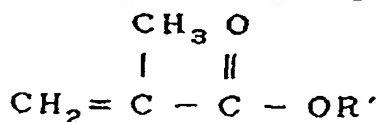
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 電子デバイスの製造方法

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】基板上に放射線に対して感度を有する層を形成する工程、前記層の少なくとも一部をパターンニングする工程及び続いて基板の処理を行う工程からなる電子デバイスの製造方法において、前記放射線に対して感度を有する層が構造式

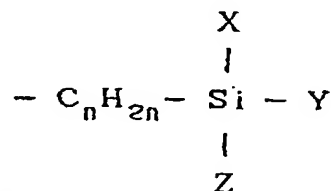


で表される材料と、前記放射線に対して感度を有する層の感光度を増大させる特性を有する単量体であってシリコンを有さないものとの共重合工程により形成された共重合体を含み、ここで、R' はシリコンを含みかつ該共重合体のガラス転移温度 (T_g) を50℃より高くでき、更

2

に該共重合体のシリコンの重量%を少なくとも6%にするものを選択することを特徴とする方法。

【請求項2】特許請求の範囲第1項に記載の電子デバイスの製造方法において、前記R' は構造式



で表され、当該構造式においてX、YおよびZは前記共重合体のT_gが50℃より高く、かつ前記成分のシリコンの重量%が少なくとも6%であるように選択されていることを特徴とする電子デバイスの製造方法。

10

【請求項3】特許請求の範囲第2項に記載の電子デバイスの製造方法において、

前記R' をトリメチルシリルメチル、2-（トリメチルシリル）エチル、3-（トリメチルシリル）プロピル、トリメトキシシリルメチル、2-（トリメトキシシリル）エチル、及び3-（トリメトキシシリル）プロピルから選択することを特徴とする電子デバイスの製造方法。

【請求項4】特許請求の範囲第1項または第2項または第3項に記載の電子デバイスの製造方法において、

前記共重合体を前記材料とオキシムおよびインダノン化合物を含むものから選択された単量体とを用いる重合工程によって形成することを特徴とする電子デバイスの製造方法。

【請求項5】特許請求の範囲第1項に記載の電子デバイスの製造方法において、

前記放射線に対して感度を有する層と前記基板との間に選択的除去が可能な領域を介在させることを特徴とする電子デバイスの製造方法。

【請求項6】特許請求の範囲第5項に記載の電子デバイスの製造方法において、

前記パターンニング工程が前記選択除去可能な領域に前記放射線を露光し、次いで当該領域をプラズマ放電にさらす工程からなることを特徴とする電子デバイスの製造方法。

【請求項7】特許請求の範囲第6項に記載の電子デバイスの製造方法において、

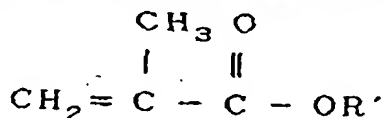
前記プラズマ放電は酸素プラズマ放電よりなることを特徴とする電子デバイスの製造方法。

【請求項8】特許請求の範囲第6項または第7項に記載の電子デバイスの製造方法において、

前記選択除去可能な領域が溶剤によって前記除去がなされることを特徴とする電子デバイスの製造方法。

【請求項9】基板上に放射線に対して感度を有する層を形成する工程、前記層の少なくとも一部をパターンニングする工程及び続いて基板の処理を行う工程からなる電子デバイスの製造方法において、

前記放射線に対して感度を有する層が構造式



で表される材料とメチルメタクリレート及びまたはメタクリル酸との共重合工程により形成された共重合体を含み、ここで、R' は、該共重合体のガラス転移温度 (T_g) を50℃より高くでき、更に該共重合体のシリコンの重量%を少なくとも6%にするように、3-（ペンタメチルジシロキシ）プロピル、3-〔ビス（トリメチルシロキシ）メチルシリル〕プロピル及び3-〔トリス（トリメチルシロキシ）シリル〕プロピルよりなる群より選

択することを特徴とする方法。

【請求項10】特許請求の範囲第9項に記載の電子デバイスの製造方法において、

前記放射線に対して感度を有する層と前記基板との間に選択的除去が可能な領域を介在させることを特徴とする電子デバイスの製造方法。

【請求項11】特許請求の範囲第10項に記載の電子デバイスの製造方法において、

前記パターンニング工程が前記選択除去可能な領域に前記放射線を露光し、次いで当該領域をプラズマ放電にさらす工程からなることを特徴とする電子デバイスの製造方法。

【請求項12】特許請求の範囲第11項に記載の電子デバイスの製造方法において、

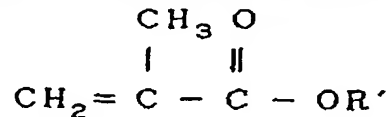
前記プラズマ放電は酸素プラズマ放電よりなることを特徴とする電子デバイスの製造方法。

【請求項13】特許請求の範囲第11項または第12項に記載の電子デバイスの製造方法において、

前記選択除去可能な領域が溶剤によって前記除去がなされることを特徴とする電子デバイスの製造方法。

【請求項14】基板上に放射線に対して感度を有する層を形成する工程、前記層の少なくとも一部をパターンニングする工程及び続いて基板の処理を行う工程からなる電子デバイスの製造方法において、

前記放射線に対して感度を有する層が構造式



で表される材料を使用する重合工程により形成された単独重合体を含み、ここで、R' はシリコンを含みかつ該単独重合体のガラス転移温度 (T_g) を50℃より高くでき、更に該単独重合体のシリコンの重量%を少なくとも6%にするように、2-（トリメチルシリル）エチル、3-（トリメチルシリル）プロピル、トリメトキシシリルメチル、2-（トリメトキシシリル）エチルよりなる群より選択されることを特徴とする方法。

【請求項15】特許請求の範囲第14項に記載の電子デバイスの製造方法において、

前記放射線に対して感度を有する層と前記基板との間に選択的除去が可能な領域を介在させることを特徴とする電子デバイスの製造方法。

【請求項16】特許請求の範囲第15項に記載の電子デバイスの製造方法において、

前記パターンニング工程が前記選択除去可能な領域に前記放射線を露光し、次いで当該領域をプラズマ放電にさらす工程からなることを特徴とする電子デバイスの製造方法。

【請求項17】特許請求の範囲第16項に記載の電子デバイスの製造方法において、

前記プラズマ放電は酸素プラズマ放電よりなることを特徴とする電子デバイスの製造方法。

【請求項 18】 特許請求の範囲第16項または第17項に記載の電子デバイスの製造方法において、前記選択除去可能な領域が溶剤によって前記除去がなされることを特徴とする電子デバイスの製造方法。

【発明の詳細な説明】

(1) 発明の技術分野

本発明はリソグラフィ技術を用いた電子デバイスの製造方法に関する。

(2) 技術的背景

電子デバイスの形成においては、3層 (trilevel) レジストが使用されてきたが、当該レジストは特に微小形状すなわち $2\mu\text{m}$ 以下の微小形状についてのリソグラフィによる形状決定に関して適したものである。これらレジストは、一般に処理中の基板上に直接被着された下位層を含んでいる。(ここにおいて当該基板とは、例えば被着金属、注入された半導体物質または絶縁物からなる種々の層を有する半導体である。) 基板は平らな表面をもっていないのが常であるから、上述の層は通常被着面のでこばこにもかかわらず實際上平らな表面ができるよう十分厚く被着される。従がつて中間層は上記平坦化された層の上に形成される。当該中間層の組成は、下位レジスト層の除去ができるプラズマによるエッチングが、該平坦化された層よりも少なくとも5倍遅くなるように選ばれている。第3の層 (上位層) は放射線による露光およびその後の適当な現像媒質による処理によつてその形状が決められるものであるが、当該第3の層は中間層の上に形成されている。

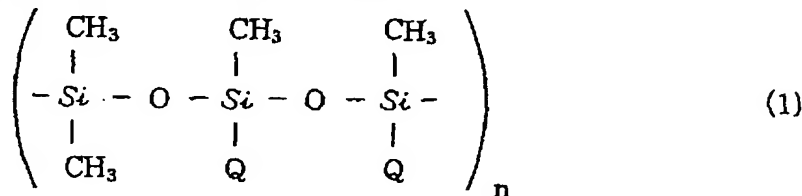
3層レジストは、最初上位層を所望の形状に描画することによつてパターンニングされる。次いでこのパターンは例えばリアクティブイオンエッチングの如きドライ処理などの通常の技術で中間層に転写され、所望のパターン部分における下位層を露出させる。次いで一般には有機*

*材料であるこの露出した部分は酸素プラズマによつて取り除かれる。酸素プラズマの影響を実際には受けない二酸化シリコンなどの材料である中間層が、プラズマ処理中の破損、従がつて転写されたパターンの崩壊を避けるために使用される。

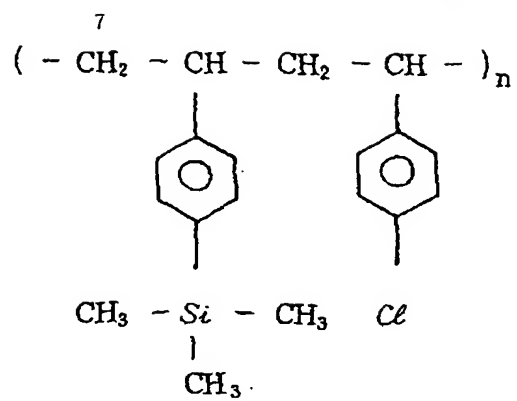
三層レジストは半導体デバイス製造における微細形状の形成に関して優れた手段であることは明らかであるが、複数の別個の処理ステップを含んでいる。処理ステップを少なくして必要なコストを下げることは常に望まれるとであるので、3層構造のもつ優位性である平坦化および高い解像度とを与える2層 (bilevel) 構造の開発に多くの努力がなされてきた。代表的な試みとしては、中間層と上位層との特徴を合わせて1つの層にすることがなされた。この組み合わせを実現するには、形成される層が描画可能であることだけでなく、下位層の現像に使用される溶媒に対して当該下位層よりも少なくとも5倍の耐性をもっていなければならない。上記組み合わせ層の材料に使用できるものとして数種の材料が報告されている。例えば、次の構造式で表わされる材料が文献に報告されている (化合物1については、ニューヨーク、エレンビル (Ellenville) の1982年11月8日号の“地方技術会議 (Regional Technical Conference) のシャウ

(J. M. Shaw) らによる”光重合体の原理—処理と材料

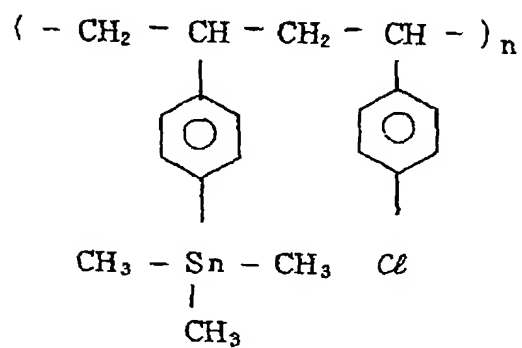
“ (Photopolymers Principles-Processes and Materials) を参照。化合物2および3については、ロスアンゼルスカリフォルニアのマクドナルド (S. A. Mac Donald) による”1983年電子、イオンおよびフोटオンビームに関する国際インボジウム (1983 International Symposium on Electron, Ion and Photon Beams) の5月31日号を参照。その他の化合物については鈴木 (Suzuki) らによるジャーナル オブエレクトロケミカル ソサエティ (Journal of the Electrochemical Society) 1983年130巻の1962ページ参照)。



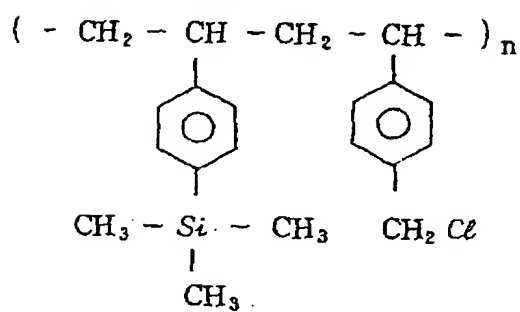
(Qはメチル、フェニルもしくはビニルである)



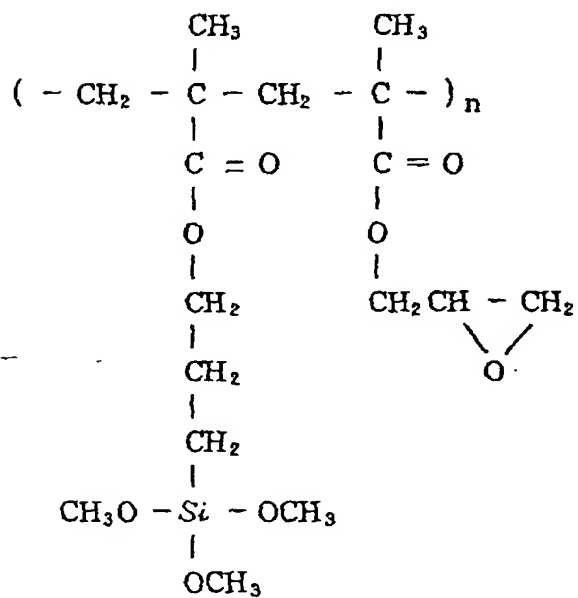
(2)



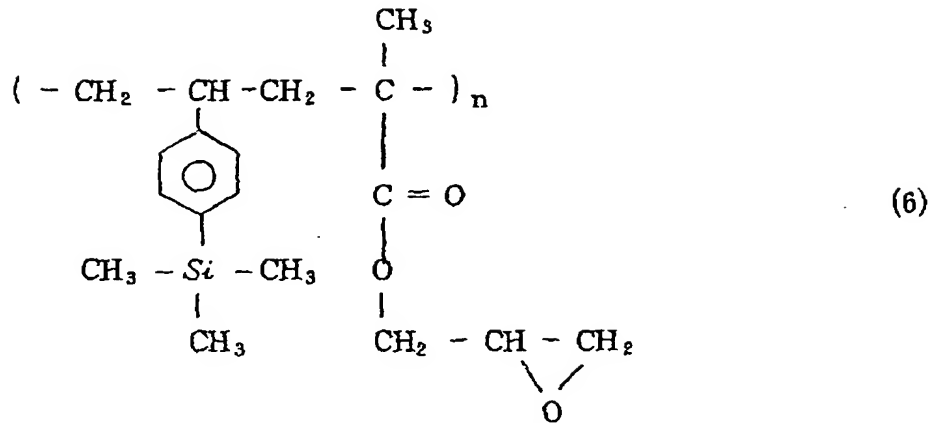
(3)



(4)



(5)

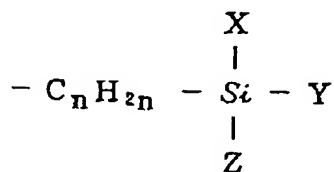


上記材料は酸素プラズマに対しては耐性であるが、それぞれ他の理由により満足できるものではない。例えば、上記すべての材料はネガレジストである。しかしながら本来これらネガレジストは望まれないものではないが、現像レジスト、特に3層レジストについて現在使用されているマスクのほとんどにはポジレジスト形の現像がなされている。従がつてネガレジストの使用は半導体デバイスの製造に使用されているマスクの組み合わせの完全な変更をもたらす。この変更は可能ではあるが、コストがかかり望まれるものではない。さらには、構造式

(1) で表わされる材料は形状上の安定性に欠けるとともに厚膜に対する処理の間にしなう傾向があるか、または薄膜に使用されたとき非常にきずがつきやすい。従がつて多層レジストの使用における解像度の増加という1つの目的は失われたことになる。

結論として、3層レベル構造のもつ特性を有する2層レジストを開発するという強力な要因はあるけれども、今だに満できる提案がない。

(4) 発明の構成



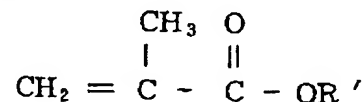
なおこの構造式において、nは1,2または3であり、X,YおよびZは上記成分のT_gが50℃以上であり、かつシリコンの重量パーセントが少なくとも6パーセントであるように選択されるものであり、例えばX,YおよびZはエチル、メチルまたはトリメチルシロキル(trimethylsiloxyl)の任意の組み合わせである。

(5) 発明の実施例

上述の如く、本発明の2層レジストは、基板7上に平坦化された下位層5とパターンニングができ、かつ下層の現像に使用される媒質に対して耐性を有した上位層とから成る。下位層として用いられる物質には特に制限がなく、代表的なものとしては、ノボラックおよびポリイミド樹脂、例えば

1) HRR-204またはAZ-1350またはAZ-1350J (シブレイ

平坦な表面を与え、優れた安定性を有し、また例えば紫外線のような放射線に対してポジ形露光を受け、かつ例えば0.75μmまたはこれ以上の優れた解像度を有する2層レジストが見出された。当該2層レジストは、通常の下位層例えば硬質焼付けHRR-204 (基本的にはナフトキノンジアジド増感剤をもつノボラック樹脂であり、フィリップス・エー・フント・ケミカル・カンパニー (Philip A. Hunt Chemical Company) の特許製品) のようなノボラック下地レジストと、メチルメタクリレート (methacrylate) のシリコン誘導体を含有する単量体の重合によつて形成される物質を含む上位層とから成る。適当な物質の例として、次の構造式で表わされる化合物をあげることができる。



30 上式において、R' は次式で表わされるシリコンアルキルの如きをその部分として含むシリコンである。

(7)

社 (Shipley Co. Inc.) の特許製品で、基本的には置換されたナフトキノンジアジド溶液抑制剤をもつノボラック樹脂) を200℃で0.5時間焼いたもの；

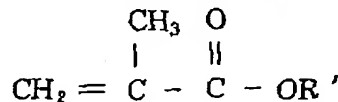
40 2) ピラリン (Pyralin), (デュポン社 (E. I. duPont de Nemours and Co., Inc.) の特許物質) の如きポリイミド；

のような有機物質が含まれる。

下位層の材料は、レジストの特徴としては似つかわしくないが、放射線の露光によつて化学的な変化を被るものである必要はない。ただレジストの下位層の材料は、酸素プラズマによつて除去し得るものであり、かつ上位層を形成するときに使用される溶剤に多少なりとも溶解するものであつてはならないことが必要である (ニューヨーク、マグローヒル編集による1983年版超LSI技術 (VLS

I Technology) の第 8 章のプラズマ技術による材料の除去に関する詳細な記載を参照)。ここにおいて多少なりとも溶解するとの意味は、上位層が下位層の表面から 50 nm より深いところの材料と混ざり合うことである。下位層の厚さは基板表面のでこぼこの程度によつて決められる。半導体デバイスの形成で使用されている代表的な構成としては、層の厚さが 1 μm 以上のときに実質的に平坦な表面が得られる。しかしながら、4 μm 以上の厚さになると、これは不可能ではないが一般に経済的に合わなくなるとともに長すぎるほどの処理時間が必要になる。

上位層の厚さは、所望される解像度によつて決められる。一般的に、層が厚くなるほど解像度は悪くなる。2 μm 以下の解像度のためには、通常 0.3 μm から 1.0 μm の範囲の厚さが使用される。下位層または上位層の適切*



ここで R' 基はシリコンを含むよう特に選ばれるものである。構造式 (8) で表わされる化合物については、1、2 または 3 個のメチレン基が酸素とシリコン部位との間にあることが望ましい。例えば、

トリメチルシリルメチル (trimethylsilylmethyl)、
2- (トリメチルシリル) エチル (2- (trimethylsilyl) ethyl)、

3- (トリメチルシリル) プロピル (3- (trimethylsilyl) propyl)、

トリメトキシシリルメチル (trimethoxysilyl methyl)、

2- (トリメトキシシリル) エチル (2- (trimethoxysilyl) ethyl)、

3- (トリメトキシシリル) プロピル (3- (trimethoxysilyl) propyl)、

3- (ペンタメチルジシロキシ) プロピル (3- (pentamethyldisiloxy) propyl)、

3- [ビス (トリメチルシロキシ) メチルシリル] プロピル (3- [bis (trimethylsiloxy) methylsilyl] propyl)、および

3- [トリス (トリメチルシロキシ) シリル] プロピル (3- [tris (trimethylsiloxy) silyl] propyl) が適

当な R' としての典型的なものとしてあげられる。メチレン基が介在していること以外に、精密シリコンを含む部位については、単量体から形成されるホモポリマーまたは適当な共重合体のガラス転移温度 (T_g) が 50°C 以上、好ましくは 70°C 以上であれば問題ではない。重合体の代表的な T_g は、非常に長い炭素鎖、すなわち 3 炭素を越える炭素数からなる連鎖が使用された場合、またはシ

*な厚さは、例えばシクロペンタノン (cyclopentanone) または 2-エトキシエチル アセテート (2-methoxyethyl acetate) の如き溶剤において層を形成することができる材料溶解すること、または基板上に最終層をスピコートするといった通常の技術によつて容易に達成することができる (スピコートに関する十分な記述は、ニューヨーク、マグローヒルの 1975 年版のデフォレスト (W. S. DeFerrest) によるホトレジスト材料およびプロセス (Photoresist Materials and Processes) の 223 ページにある)。塗布処理において使用されるスピ速度は、層の厚さを決定するものであり、所望の結果が得られるよう制御されている。

上位層の材料は、次式で表わされるような化合物を少なくとも 1 つ含む単量体から形成される重合体を含むものである。

(8)

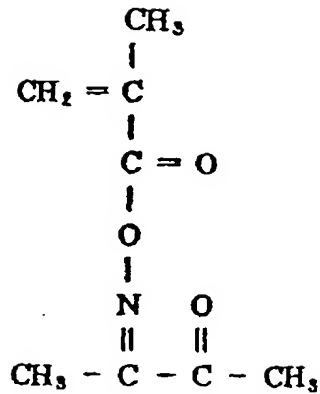
リコンに結びついた置換基がエチル、メチルまたはメトキシ基の連鎖長より長い連鎖長を有している場合にはかなり低いものであり、50°C 以下である。

上記に加えて、非常に大きい炭素を含む R' 部位は望ましくない。その理由は、部位がプラズマ中の酸素に対する材料の抵抗をかなり減少させてしまうからである。一般に、重合体中のシリコンの重量パーセントは 6 パーセント以上にするのが望ましいとされている。重量パーセントが 6 パーセント以下の場合には、十分な酸素に対する抵抗が得られない。

紫外線によつて描画することができ、かつ本発明の 2 層レジストに使用できるホモポリマーを、構造式 (8) の材料を重合して形成することができる。これら重合体の使用に支障はないけれども、それらは相対的に感光がゆつくりなものの代表であり、従がつて 2 μm またはそれ以下の大きさの画像を作るためには 1 ジュール/cm² 以上の露光照射量を必要とする。故に、本質的ではないが、例えば 0.5 ジュール/cm² またはそれ以下である比較的速い露光が可能な層に対する感光度を増加させることが望まれる。この増加は、上位層の露光に使用される放射線を受けたときに化学反応を起こす単量体とともに構造式 (8) の材料を共重合させることによる本発明の 1 実施例において達成される。即ち放射線に対して感度を有する層の感光度を増大させる特性を有する単量体として、例えば、次の構造式で表されるオキシムの様な単量体は、構造式 (8) の単量体とともに共重合されて、例えば波長 200nm から 320nm の範囲の紫外光に対してより大きな感度を持つ材料を形成する。

13

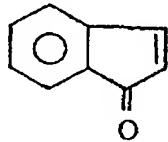
14



(9)

構造式 (8) の単量体とともに共重合される上記感光度を増大させる特性を有する単量体は臨界的なものではなく (但し、シリコン (Si) を有するものは除く。)、他の*

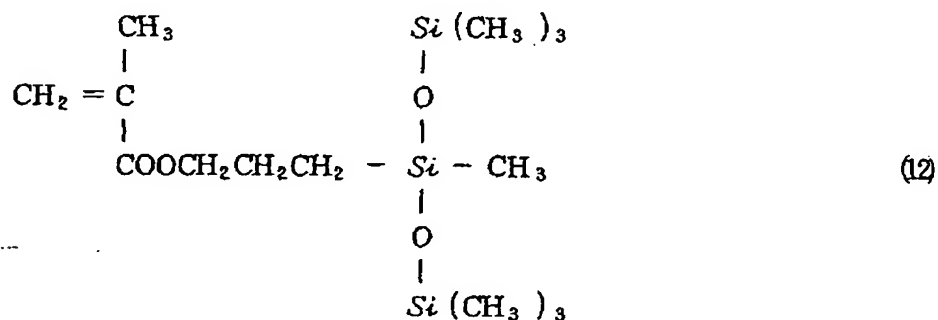
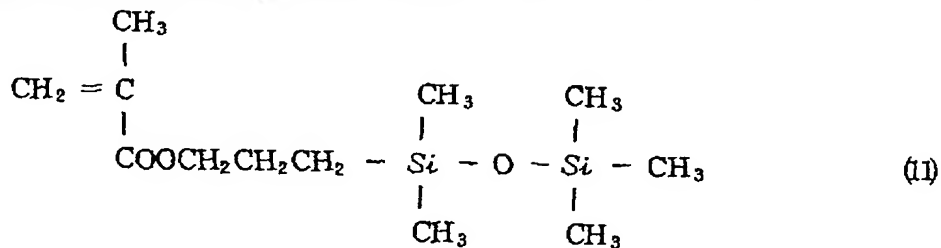
*化合物、例えば次の式のようなものも使用することができる。

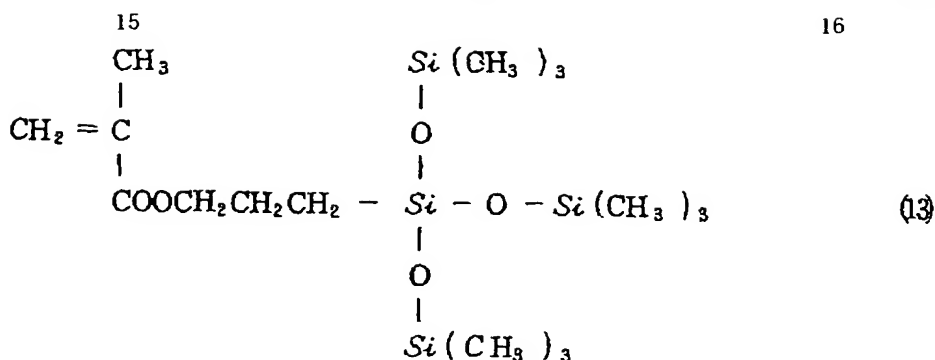


(10)

単量体を含むシリコンの放射線感度を増大する単量体に対する相対比は、最終の重合体材料におけるシリコンの重量パーセントが6パーセントより大きくなるよう制限される。
またシリコン単量体が最終の重合体の T_g を50°C以上に増※

※加させる第2の単量体と共重合されるならば、そのホモポリマーの T_g が50°C以下であるシリコン単量体を使用することも可能である。例えば、次の構造式で表わされるようなそれぞれの単量体のホモポリマーは50°C以下の T_g をもっている。





これらの単量体がメチル メタクリレート (methyl methacrylate) あるいはメタクリル酸 (methacrylic acid) のような単量体の適当なレベルとともに共重合されると、最終の重合体は50℃よりかなり大きい T_g を有し、使用することができるものである。適切な T_g を与える単量体レベルを決定するために制御用サンプルを容易に使用することができる。

上述したすべての単量体の重合は、自由ラジカル重合 (free radical polymerization) の如き通常の技術で行なうことができる。当該技術に関しては多くの本に議論されていて、例えばニューヨークのアカデミックス プレス (Academic Press) のボーベイ (F. A. Bovey) およびウインスロー (F. H. Winslow) による1979年版の“高分子、重合科学入門” (Macromolecules, An Introduction to Polymer Science) の第2章がそうである。簡略に述べると、手順は、1) 単量体を溶剤 (例えば、トルエンまたはテトラヒドロフラン) および過酸化ベンゾイルまたは t -ブチルヒドロペルオキシド (t -butylhydroperoxide) の如き重合開始剤と組合わせ、2) これら混合物全体を代表的には40℃から110℃の範囲の温度まで加熱することである。化合物を含むシリコンの感度を増大する (任意の) 単量体に対する比は、最終の重合体におけるシリコン含有量が6重量パーセント以上であるように制御される必要がある。さらに加えて単量体比は、下位層に大きな悪影響をおよぼすことなく上位層の現像が可能となるように制御される必要がある。一般的にオキシム (oxime) の如き感度を増大させる単量体に関しては、単量体を含むシリコンの当該感度増大単量体に対するモル比が80:20から40:60であることが適当である。80:20以上の比では、溶解度特性が大きく変化して上位層の露光されている部分とされていない部分との間の溶解度差を得るのが難しくなってしまう。また40:60以下の比では、十分でないシリコンレベルから酸素プラズマ耐性の不十分さが結果される (当該比は最後の重合体に関するモル比である。重合物における所望のモル比を与えるために要求される正確な単量体モル比は制御サンプルを容易に使用することによって決定することができる。)。与えられる重合体の分子量は光描画に影響を与える。代表的には、30,000から1,000,000の範囲の分子量が望まれる。分子量が1,000,000より大きいと、粘

性の大きい重合体溶液が得られ、他方分子量が30,000より小さいと上位層において露光された部分とされていない部分の間での溶解度にわずかの差しか得られない。本発明の2層レジストを現像するためには、上位層を例えば紫外線の如き適当な放射光によって露光する。オキシムまたは重合物を含むインダノン (indanon) の場合には、波長200nmから320nmの範囲の放射線が一般に使用される。代表的には、0.1ジュール/cm²から1ジュール/cm²までの範囲の露光照射量が使用されている。使用される特定の露光照射量は、放射線を受けている領域の表面から露光表面領域下の体積を介して下位レジスト材料へと化学反応が起こるのに十分でなければならない。従がつて、露光は現像されたときに露光領域の下位レジスト材料が露出しているように十分でなければならない。

現像は例えばヘキサン、シクロヘキサン、メチルイソブチルケトンまたはこれらの混合物の如き溶剤を使用してなされる。典型的には、溶剤は上位層の露光領域を露光されていない領域の体積の25パーセント以上を除去することなく取り除かなければならない。上位層が現像された後は、そのパターンが下位層に転写される。このパターン転写は、基板を酸素プラズマにさらすことによつてなされる。当該酸素プラズマ技術はワシントンのアメリカ ケミカル ソサエティ (American Chemical Society) の1983年版シンポジウム シリーズ (Symposium Series) 219におけるトンプソン (L. F. Thompson), ウィルソン (C. G. Willson) およびボーデン (M. J. Bowden) によるマイクロリソグラフィ入門 (Introduction to Microlithography) の第6章に広範囲にわたつて記述されている。代表的には、0.0015ワット/cm²から0.15ワット/cm²の範囲の電力密度が使用されてプラズマを維持し、その結果下位層の除去速度として0.15μm/分から0.3μm/分の範囲が達成される (これらの条件の下では、上位層は0.003μm/分から0.03μm/分の範囲でエッチングされる。)。一般的に、プラズマは酸素を含んだガスで衝撃するものである。通常1.33Paから2.67Pa (0.01Torrから0.2Torr) の範囲のトータルガス圧が使用されている。

下位層にパターンが転写された後は、パターンニングされた2Lレベルレジストが金属被着、ドーパントの拡散また

は図における基板7のエッチングなどの処理ステップに使用される。次いで当該レジストは除去され、基板の処理が終了して所望の電子デバイスが形成される。

以下に本発明の例証を示す。

例1

材料の精製

アルドリッチ ケミカル カンパニー (Aldrich Chemical Company) から入手することができるメチル メタクリレート (methyl methacrylate) をまる底フラスコに入れ、短経路 (short-path) 蒸留塔を用いて約266.64Pa (20Torr) の圧力で蒸留する。集収された留出物は次の重合で使用される。

同様にアルドリッチ ケミカル カンパニーから入手できるメタクリル酸を、当該ろ過されるメタクリル酸50グラム当り約10グラムのアルミナをろ過媒質に用いた区分ろ過により精製する。

3-メタクリルオキシプロピルペンタメチルジシロキサン (3-Methacryloxypropylpenta methylsiloxane)、

3-メタクリルオキシプロピルビス (トリメチルシロキシ) メチルシラン (3-methacryloxypropylbis (trimethylsiloxy) methylsilane) および3-メタクリルオキシプロピルトリス (トリメチルシロキシ) シラン (3-methacryloxypropyltris (trimethylsiloxy) silane) はペトラルヒ システム 会社 (Petrarch Systems Inc.) から入手される。それぞれの化合物は、当該化合物50ml当り蒸留水100ccアリコートで2回洗浄される。サンプルは硫酸マグネシウムで1時間乾燥され、次いでメタクリル酸についての記述のようにろ過される。

トリメチルシリルメチル メタクリレート (trimethylsilylmethyl methacrylate) はペトラルヒ システム 会社から入手され、エーテル1体積にサンプル2体積を溶解することによって精製される。溶液は当該メタクリレート溶液3アリコート当り1アリコートの希釈2炭酸ナトリウム水を用いて3回洗浄される。次いで当該溶液はその3体積に対して1体積の蒸留水でもって3回洗浄される。洗浄された溶液は無水硫酸マグネシウム上で乾燥される。次いでろ過された後減圧下で銅ふるいわけ (copper screening) を用いて濃縮される。銅ふるいわけに接触している溶液は、当該銅ふるいわけと一緒に残っている短蒸留塔を通して、温度約60℃、圧力約266.64 Pa (20Torr) の下で蒸留される。留出物は次いで後の処理で使用される。

単量体、3-オキサミノ-2-ブタノンメタクリレート (3-oximino-2-butanone-methacrylate) は1983年5月3日発行の合衆国特許第4,382,120号の記載によって用意できる。

例2

重合体の形成

A. コポリマ (3-メタクリルオキシプロピルペンタメチ

ルジシロキサン-メタクリル酸)

(Poly (3-methacryloxypropylpentamethyl-disiloxane-co-methacrylic acid))

3-メタクリルオキシプロピルペンタメチルジシロキサンの約68グラムをメタクリル酸20グラムとともに酢酸エチル300mlに溶解する。溶液はアルゴンの雰囲気中で約1時間還流温度で加熱され、次いで過酸化ベンゾール20mgが加えられる。さらに加熱を約4時間行ない、次いで室温で冷却し、その溶液を約1,500mlのヘキサン中へ入れることによって沈殿を生じさせる。当該沈殿は集められて再び酢酸エチルの約200mlに溶解する。当該溶液は次いで約1,500mlのヘキサン中に入れられ重合体を沈殿させる。当該重合体は集収され風乾される。

B. ターポリマー

全体として約90グラムの該単量体を約300mlのテトラヒドロフラン (tetrahydrofuran) に溶解して8つの異なるターポリマーを用意する。全体量90グラム中の単量体の各割合は、それぞれのターポリマーに関して表Iに示されている。重合手順は3-メタクリルオキシプロピルペンタメチルジシロキサン (3-methacryloxypropylpentamethylsiloxane) とメタクリル酸との反応における記載と同様である。使用される開始剤は水溶液中の体積パーセントが70パーセントのt-ブチルヒドロペルオキシド (t-butylhydroperoxide) 5mlである。

C. ポリ (トリメチルシリルメチル メタクリレート)

(Poly (trimethylsilylmethyl methacrylate))

3-メタクリルオキシプロピルペンタメチルジシロキサンとメタクリル酸との重合に関して記載された手順は、トリメチルシリルメチル メタクリレートの約43グラムを約120mlのトルエンに溶解すること以外は次の通りである。

D. コポリマ (トリメチルシリルメチル メタクリレート-3-オキシミノ-2-ブタノン メタクリレート)

(Poly (trimethylsilylmethyl methacrylate-co-3-oximino-2-butanone methacrylate))

まず組み合わせられた単量体の約80グラムを酢酸エチル約200ml中に溶解し、次いで3-メタクリルオキシプロピルペンタメチルジシロキサンのメタクリル酸による重合の処理を行なつて共重合体を含む3つのオキシムを用意する。それぞれのオキシムに関する80グラム中の各単量体の割合は、表IIIに示されている。

例3

2層レジストの形成

直径7.62cm (3インチ) の複数のシリコン基板上にそれぞれ約3mlのHPR-204を与え、次いで該基板を約3,000rpmで回転させることにより通常のノボラツクレジストの塗布を行なう。次いで各基板を空气中、温度250℃で1時間加熱処理をする。重合体を含むシリコンの溶液は、シクロペンタノン (cyclopentanone) に重合体を15重量パーセント溶解して作る。それぞれの溶液は0.5μmの膜

フィルターを通してろ過される。それぞれのシリコン重合体溶液の約3mlアリコートでノボラックが塗布された基板上におき、約3,000rpmで回転する。次いで各基板を温度160℃で1時間空気中で焼く。

例4

露光および現像—露光感度の測定

レジストを塗布した各サンプルを接解マスクを用いて露光する。当該マスクは水晶多重密度解像標的（オプトラインコーポレーション（Opto-Line Corporation）から入手できるモデルB）である。露光はオプティカルアソシエイト会社（Optical Associates Inc.）から入手できるモデル29DHシステムの光源を使用して行ない、当該光源は約260nm付近の光源として最適である。光源の出力はマスク表面で約10ミリワット/cm²である。現像を行なったときに光照射を受けた部分のレジストが完全に除去ができるようになるのに必要な時間として定義される感度は、それぞれのレジストについて表II Iに示されている。この表を得るために当該表IIIに示されている現像液が使用され、各現像液は露光領域の除去中に露光されなかつた領域の除去される量を制限できるように選ばれている。

例5

表

| 重合体 ^a | 単量体の割合 | 最終シリコン濃度(%) ^b | 分子量M _w | | T _g |
|------------------|------------------|--------------------------|-----------------------------------|--------------------------------|----------------|
| | | | M _w × 10 ⁻⁵ | M _w /M _n | |
| P(DS-A-M) | 1.0 : 7.6 : 17.0 | 1.8 | 2.82 | 2.39 | 144℃ |
| P(DS-A-M) | 1.0 : 3.5 : 7.1 | 4.3 | 2.70 | 1.99 | 134℃ |
| P(DS-A-M) | 1.0 : 2.5 : 3.8 | 5.9 | 2.04 | 2.86 | 130℃ |
| P(DS-A-M) | 1.0 : 1.9 : 2.2 | 7.9 | 2.65 | 1.87 | 122℃ |
| P(DS-A-M) | 1.0 : 1.4 : 1.0 | 10.9 | 2.50 | 1.88 | 107℃ |
| P(DS-A) | 2.0 : 1.0 | 17.5 | 3.57 | 1.83 | (110℃ ± 20℃) |
| P(TS-A-M) | 1.0 : 2.2 : 1.7 | 10.8 | 2.54 | 2.10 | 138℃ |
| P(QS-A-M) | 1.0 : 2.3 : 1.7 | 12.3 | 2.98 | 2.12 | 140℃ |

a DSは3-メタクリルオキシプロピルペンタメチルジシロキサン。

Aはメタクリル酸。

Mはメチルメタクリレート。

TSは3-メタクリルオキシプロピルビス(トリメチルシロキシ)-メチルシラン。

QSは3-メタクリルオキシプロピルトリス(トリメチルシロキシ)シラン

b 元素分析による。

表

II

| 重合体 ^b | モル比 | | 最終シリコン濃度(%) ^a | 分子量M _w | | T _g |
|------------------|------------|---------|--------------------------|-----------------------------------|--------------------------------|----------------|
| | 重合前 | 重合後 | | M _w × 10 ⁻⁵ | M _w /M _n | |
| P(SiMA) | — | — | 14.82 | 2.02 | 1.78 | 108℃ |
| P(Si-OM) | 92.5 : 7.5 | 90 : 10 | 14.33 | 1.49 | 2.36 | 85℃ |
| P(Si-OM) | 85 : 15 | 77 : 23 | 10.80 | 1.01 | 2.23 | 80℃ |
| P(Si-OM) | 75 : 25 | 62 : 38 | 9.61 | 1.25 | 3.46 | 91℃ |

a 元素分析による。

b P(SiMA)はポリ(トリメチルシリルメチルメタクリレート)。

*露光および現像—解像度の測定

例4で述べたと同じ現像手順を、別々のレジストが塗布されたシリコン基板に対して行なう。ただしマスクは幅が徐々に大きくなる窓(0.75μmから10μmの幅)をもっている。露光されたサンプルは、例4で述べたように現像される。次いで各基板はリアクティブイオンエッチング(RIE)装置のサンプルホルダーに配設される。チャンバーは真空排気され、そして流量15sccmの酸素が導入されてチャンバー内の分圧を2.67Pa(0.02Torr)または1.33Pa(0.1Torr)にする。電力はバイアスがマイナス200ボルトで電力密度が0.0035ワット/cm²の高周波電力を使用する。プラズマは10分で消滅する。2.67Paまたは1.33Pa(0.02Torrまたは0.1Torr)のそれぞれの圧力において各サンプルで達成された解像度が表IVに示されている。

例6

エッチング速度の測定

表VにはHPR層を有しないシリコン基板上に、例3で述べたように置かれたサンプルを示す。当該サンプルは例5で述べたようにエッチングされて、エッチング速度の決定、従がつて2層レジストの上位層としての適用性が決定される。表Vにはエッチング速度も示されている。

| 21 モル比 | | | | 22 分子量Mw | | |
|---------------------------|-----|-----|--------------------------|---------------------|-------|----|
| 重合体 ^b | 重合前 | 重合後 | 最終シリコン濃度(%) ^a | Mw×10 ⁻⁵ | Mw/Mn | Tg |
| Siはトリメチルシリルメチルメタクリレート。 | | | | | | |
| OMは3-オキシミノ-2-ブタノンメタクリレート。 | | | | | | |

表 III
重合体リソグラフィ特性

| 重合体 ^a | 最終モル比 | 現像液 ^b | 感度 (J/cm ²) ^c | 対比 |
|-------------------|-------------|--|---|-------|
| PMMA ^g | — | MIBK ^d | ~3.6 | ~2 |
| P(DS-A-M) | 1.0:7.6:17 | MIBK | 3.6 | 3.2 |
| P(DS-A-M) | 1.0:3.5:7.1 | MIBK | 2.4 | 3.8 |
| P(DS-A-M) | 1.0:2.5:3.8 | MIBK | 1.8 | 2.8 |
| P(DS-A-M) | 1.0:1.9:2.2 | MIBK-Toluene(1:1) | 0.5 | 3.8 |
| P(DS-A-M) | 1.0:1.4:1.0 | MIBK-Toluene(3:5) | 0.5 | 4.7 |
| P(DS-A) | 2.0:1.0 | MIBK | 1.1 | 3.6 |
| P(TS-A-M) | 1.0:2.2:1.7 | MIBK-Toluene(1:1) | 0.7 | 4.7 |
| P(QS-A-M) | 1.0:2.3:1.7 | MIBK-Toluene(1:1) | 1.3 | 4.3 |
| P(SiMA) | — | C ₆ H ₁₂ ^e -MIBK(5:2) | 1.05 | 2.1 |
| P(Si-OM) | 77:23 | C ₆ H ₁₄ ^f | 0.13 | 1.5-2 |
| P(Si-OM) | 62:38 | C ₆ H ₁₂ | 0.14 | 2.2 |

a 略記は表 I および II を参照

b 時間60秒に関するもの。

c 1cm²の領域を除去するのに必要な露光。

d メチルイソブチルケトン。

e シクロヘキサン。

f ヘキサン

g ポリ(メチルメタクリレート)

表 IV

| 重合体 ^a | 最終モル比 | 感度 (J/cm ²) | 解像度 |
|------------------|-------------|----------------------------|---------|
| P(DS-A-M) | 1.0:2.5:3.8 | 2.3 | 0.75 μm |
| P(SiMA) | — | 1.5 | 0.75 μm |
| P(Si-OM) | 77:23 | 0.30 | 0.75 μm |
| P(Si-OM) | 62:38 | 0.25 | 0.75 μm |

a 略記は表 I および II を参照。

表 V

| 重合体 ^a | 最終モル比 | 酸素によるRIE 速度(Å/分) | |
|------------------|-----------|---------------------|--------|
| | | 20 μm | 100 μm |
| PMMA | — | 3700 | — |
| HPR-204 | — | 1750 | 3250 |
| P(SiMA) | — | 160 | 80 |
| P(Si-OM) | 90:10 | 70 | <50 |
| P(Si-OM) | 77:23 | 125 | 70 |
| P(Si-OM) | 62:38 | 150 | 70 |
| P(DS-A-M) | 1:7.6:17 | 1750 | — |
| P(DS-A-M) | 1:3.5:7.1 | 1488 | — |

酸素によるRIE
速度(Å/分)

| 重合体 ^a | 最終モル比 | 20 μm | 100 μm |
|------------------|-----------|-------|--------|
| P(DS-A-M) | 1:2.5:3.8 | 275 | — |
| P(DS-A-M) | 1:1.9:2.2 | 246 | — |
| P(DS-A-M) | 1:1.4:1.0 | 212 | — |
| P(TS-A-M) | 1:2.2:1.7 | 207 | — |
| P(QS-A-M) | 1:2.3:1.7 | 202 | — |
| P(DS-A) | 2:1 | 112 | — |

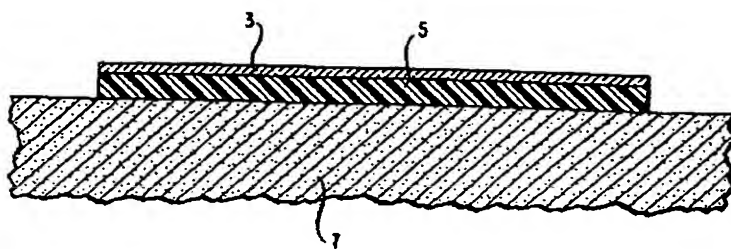
a 略記は表 I および II を参照。

【図面の簡単な説明】

図は本発明によるレジスト構造を示す図である。

40 3 ……上位層、5 ……下位層

7 ……基板



フロントページの続き

(72)発明者 ジェラルド スモリンスキー
アメリカ合衆国 07940 ニュージャージー
イ, マディソン, ファーndeール ロード
3

(56)参考文献 特開 昭60-119549 (J P, A)
特開 昭58-214148 (J P, A)
特開 昭58-93047 (J P, A)